

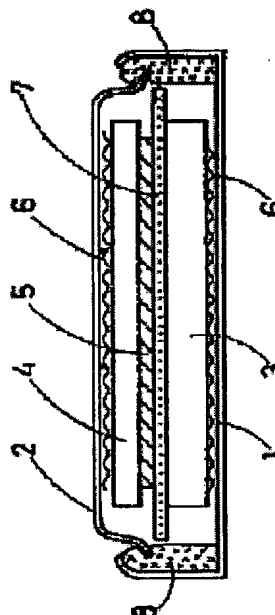
ORGANIC ELECTROLYTE BATTERY

Patent number: JP5028986
Publication date: 1993-02-05
Inventor: KINOSHITA HAJIME; KOMORI MASATOSHI; ANDO NOBUO; YADA SHIZUKUNI
Applicant: KANEBO LTD
Classification:
- **international:** H01M4/02; H01M4/60; H01M10/40
- **european:**
Application number: JP19910204771 19910719
Priority number(s): JP19910204771 19910719

Report a data error here

Abstract of JP5028986

PURPOSE:To provide a secondary battery having low inner resistance and durable properties by using acetylene black as a conductive material for an insoluble and infusible substrate of a negative pole electrode and hardening the electrode using a thermosetting resin. **CONSTITUTION:**An insoluble and infusible substrate PAS containing poly-acene- type skeleton structure is prepared by heating an aromatic condensation polymer consisting of carbon, hydrogen, and oxygen at the prescribed temperature in non-oxidative atmosphere to make the atomic ratio of (hydrogen atom)/(carbon atom) 0.50-0.05. After acetylene black as a conductive material is added to the PAS powder and further a thermosetting resin is added, the resulting mixture is heated at the prescribed temperature and at the same time pressed to prepare a molded body. Lithium is then carried on the molded body to give a negative pole electrode 4 of a battery. As a result, a secondary battery having low inner resistance and durable properties is obtained.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-28986

(43)公開日 平成5年(1993)2月5日

(51)IntCl.⁵

H 0 1 M 4/02
4/60
10/40

識別記号

庁内整理番号

D 8939-4K
8520-4K
Z 8939-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平3-204771

(22)出願日 平成3年(1991)7月19日

(71)出願人 000000952

鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(72)発明者 木下 肇

大阪市都島区友浜町1丁目6番4-402号

(72)発明者 小森 正敏

大阪市都島区友浜町2丁目12番21-202号

(72)発明者 安東 信雄

大阪市都島区友浜町1丁目6番10-202号

(72)発明者 矢田 静邦

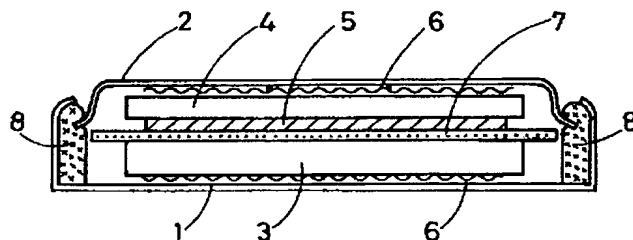
兵庫県加古郡播磨町宮西2丁目6番13号

(54)【発明の名称】 有機電解質電池

(57)【要約】

【構成】 正極、負極、並びに電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を含む電解液を備えた有機電解質電池であって、負極が少なくとも(a)炭素、水素、酸素より成る芳香族系縮合ポリマーの熱処理物である水素原子/炭素原子の原子比が0.5~0.05であるポリアセン系骨格構造を含有する不溶不融性基体と、(b)アセチレンブラックと、(c)熱硬化性樹脂とを含有する成形体、又は該成形体の熱処理物に、リチウムを担持させたものを用いることを特徴とする。

【効果】 本発明の有機電解質電池は、負極電極のPASの導電材としてアセチレンブラックを用い、かつ該電極を熱硬化性樹脂を用い、固めることにより内部抵抗の小さい、長期特性に優れた二次電池である。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、負極、並びに電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を含む電解液を備えた有機電解質電池であって、負極が少なくとも

(a) 炭素、水素、酸素より成る芳香族系縮合ポリマーの熱処理物である水素原子／炭素原子の原子比が0.5～0.05であるポリアセン系骨格構造を含有する不溶不融性基体と、

(b) アセチレンブラックと、

(c) 熱硬化性樹脂とを含有する成形体、又は該成形体の熱処理物に、リチウムを担持させたものを用いることを特徴とする有機電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は有機電解質電池に係り、更に詳細には、負極としてポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体とアセチレンブラックと熱硬化性樹脂とを含有する成形体又は該成形体の熱処理物に、リチウムを担持させたものを使用した有機電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、導電性高分子、遷移金属酸化物あるいは活性炭を正極とした電池が提案されている。これらの電池の負極としてリチウムを用いた場合には、高い電圧を有し、容量及びエネルギー密度が大きいエネルギー源用二次電池が得られる。しかしながらこのような負極にリチウムを用いた電池の実用化に際しては、デンドライト発生に伴う充放電サイクル寿命の低下という問題があった。デンドライトは充電の際にリチウム負極表面に発生する樹枝状あるいはこけ状のリチウム結晶である。該デンドライトは充放電の繰返しに伴い成長し遂には両極が短絡しサイクル寿命がつかってしまう。従って該デンドライトの発生を抑制することが該電池の実用化に際しては重要となる。

【0003】近時、グラファイト等の炭素材、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン等の導電性高分子にリチウムを担持させたリチウム電池の研究が進められている。しかしながら、デンドライトの発生は著しく少ないもののリチウムの出し入れに対して、構造の変化が大きく、サイクル特性が低下するという問題があった。また、一般に電池用電極は粉末等の形状にある活物質と、例えばポリ四フッ化エチレンバインダー、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂バインダー等のバインダーと、例えばグラファイト、カーボンブラック等の導電材とを混練、加圧成形したものが生産性、寸法安定性の観点から、好ましく用いられる。

【0004】一方、既にポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体が、二次電池の安定な負極材料として提案されているが（特開昭59-3806号公報、特開昭60-170163号公報等）、粉末等のポリアセン系

2

骨格構造を有する不溶不融性基体を上記方法で成形した成形体にリチウムを担持させた場合、電極のゆるみが著しく、さらにグラファイト、カーボンブラック等の導電材が劣化することも加わり、電池特性、特に内部抵抗、保存特性に問題が残されていた。

【0005】

【発明が解決しようとする問題点】本発明者等は上記問題点に鑑み、鋭意研究を続けた結果本発明を完成したものであって、その目的とするところは、内部抵抗が小さく長期に亘って充電、放電が可能な二次電池を提供するにある。本発明の他の目的は保存特性の良い二次電池を提供することにある。本発明の他の目的は急速放電特性の良い二次電池を提供することにある。本発明のさらに他の目的は製造が容易な二次電池を提供することにある。

【0006】

【問題点を解決するための手段】本発明の上記の目的は、正極、負極、並びに電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を備えた有機電解質電池であって、負極が少なくとも(a)炭素、水素、酸素より成る芳香族系縮合ポリマーの熱処理物である水素原子／炭素原子の原子比が0.5～0.05であるポリアセン系骨格構造を含有する不溶不融性基体と、(b)アセチレンブラックと、(c)熱硬化性樹脂とを含有する成形体、又は該成形体の熱処理物に、リチウムを担持させたものを用いることを特徴とする有機電解質電池によって達成される。

【0007】本発明におけるポリアセン系骨格構造を含有する不溶不融性基体（以下、PASと記す）は本願の出願人の出願にかかる特開昭59-3806号公報に記載されている芳香族系縮合ポリマーを特定の条件で熱処理することにより得られる。また600m²/g以上のBET法による比表面積を有するPASは本願の出願人の出願にかかる特開昭60-170163号公報に記載されている方法により得られる。具体的には高い比表面積を必要としない場合、本発明に用いる芳香族系縮合ポリマーとしては、(a)フェノール・ホルムアルデヒド樹脂の如き、フェノール性水酸基を有する芳香族系炭化水素化合物とアルデヒド類の縮合物、(b)キシレン変性フェノール、ホルムアルデヒド樹脂（フェノールの一部をキシレンで置換したもの）の如き、フェノール性水酸基を有する芳香族系炭化水素化合物、フェノール性推水酸基を有さない芳香族系炭化水素化合物およびアルデヒドの縮合物及び(c)フラン樹脂が好適なものとして挙げられる。

【0008】該芳香族系縮合ポリマーを、非酸化性雰囲気（真空状態も含む）中で、400℃～1000℃の温度、好ましくは600℃～800℃の適当な温度まで徐々に加熱し水素原子／炭素原子の原子比（以下H/Cと記す）が0.50～0.05、好ましくは0.35～0.10の熱処理物とするとPASが得られる。600

(3)

3

m^2/g 以上のBET法による比表面積を有するPASの場合、前記した芳香族系縮合ポリマーに塩化亜鉛、リン酸ナトリウム等の無機塩を混合する。混入する量は、無機塩の種類及び目的とする電極の形状、性能によって異なるが、重量比で $10/1 \sim 1/7$ が好ましい。

【0009】このようにして得られた無機塩と芳香族系縮合ポリマーの混合物はポリマーの組成、無機塩の種類等によって異なるが通常 $50 \sim 180^\circ\text{C}$ の温度で、 $2 \sim 90$ 分間加熱することにより硬化、かくして得られた硬化体を、次いで非酸化性雰囲気中で $350 \sim 800^\circ\text{C}$ の温度、好ましくは $400^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ の温度まで加熱し、得られた熱処理体を水あるいは希塩酸等で十分洗浄することによって、熱処理体中に含まれている無機塩を除去する。その後、これを乾燥すると、 $\text{H}/\text{C} = 0.50 \sim 0.05$ 好ましくは $0.35 \sim 0.10$ の $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有するPASが得られる。本発明に用いるPASはX線回折($\text{CuK}\alpha$ 線)においてメインピークの位置が 2θ で 24° 以下に生じ、且つ 2θ で $41^\circ \sim 46^\circ$ の間にブロードなピークを示すものが好適である。

【0010】PASは芳香族系多環構造が適度に発達し、かつ、平面ポリアセン系骨格構造の平均距離が比較的大きいことが示唆され、リチウムを安定に担持することができる。 H/C が 0.05 未満の場合、リチウムを担持したとき、あるいはリチウムを出し入れしたとき

(充放電時)に基体構造に変化を生じ易くなり、サイクル特性が劣化する。また H/C が 0.5 を越える時は、リチウムを安定に担持させることができず、このようなPASにリチウムを担持させた負極を用いて製造した電池は自己放電が大きくなる。本発明におけるPASは成形しやすい様、粉体、短繊維状等の形状に製造又は適当な形状で製造し、粉体、短繊維状等の形状に加工されたPASを用いる。

【0011】本発明において負極に用いられる成形体はPASとアセチレンブラックと熱硬化性樹脂を含み、該成形体は大きく分けて次の2つの方法で製造することができる。第1の方法は粉末状、短繊維状等の混合し易い形態のPASとアセチレンブラックと熱硬化性樹脂の初期縮合物とを、必要ならばメタノール、トルエン、水等の溶媒を加えて混練後、 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ の加熱下硬化と同時に加圧成形する方法であり、第2の方法は先に上記形態にあるPASとアセチレンブラックの混合物を、例えばポリ四フッ化エチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の電池用電極に一般的に用いられるバインダーと混合あるいは必要に応じて混練、成形し、続いて該成形体に熱硬化性樹脂の初期縮合物溶液を含浸後、加熱等により乾燥、硬化を行う方法である。

【0012】本発明に用いるアセチレンブラックは、電池の内部抵抗を小さくする為に用いられる導電材である。一般に電池用電極の導電材としてグラファイト、ア

4

セチレンブラックに代表されるカーボンブラック等が用いられるが、本発明者らは、導電材としてカーボンブラック、中でもアセチレンブラックを用い、かつ熱硬化性樹脂で電極のゆるみを抑止することにより、内部抵抗の小さい安定な負極を得ることを見出した。本発明におけるアセチレンブラックはPASに対して、重量で好ましくは $5 \sim 50\%$ 、更に好ましくは $10 \sim 40\%$ 混合するのがよい。アセチレンブラックが少な過ぎると作成した電池の内部抵抗が大きくなり、一方多すぎると、たとえ熱硬化性樹脂で固めた電極でも充放電によるアセチレンブラック自体の劣化を抑止することが難かしくなる。

【0013】本発明における熱硬化性樹脂としてはPAS粉体、アセチレンブラックを強固に接着し電極のゆるみを抑止し得るもの、例えばフェノール樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂等が挙げられる。かくして得られた成形体は場合により、不活性雰囲気中(真空を含む)熱処理して用いることもできる。例えば熱硬化性樹脂としてフェノール樹脂を用いた場合、リチウムと反応し易い水酸基、カルボニル基等が大量に存在し、リチウムを担持させる時に余分なリチウムを必要とする為、加熱処理によりあらかじめこれらの官能基を減少させておくことが有利である。加熱温度は 150°C 以上、好ましくは $250^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ であり、高温になるにつれ、電極強度が低下し本発明本来の効果が得にくくなる。上記成形体中の熱硬化性樹脂の割合はPASの形状、アセチレンブラック量、PASの比表面積、他種のバインダー量、担持させるリチウム量等により決定されるが、好ましくは電極中を占める割合が重量比で 1% 以上 70% 以下、さらに好ましくは 5% 以上 50% 以下である。少な過ぎると、電極のゆるみ抑止効果が小さく、一方多過ぎると当然のことながらPAS量が少なくなり、十分なリチウムを担持することができず、電池容量が低下する。

【0014】本発明の有機電解質に適用される負極は、上述の方法で得られるPASとアセチレンブラックと熱硬化性樹脂とを含有する成形体又は該成形体の熱処理物(以下PAS成形体と記す)にリチウムを担持せしめたものである。リチウムの担持の方法としては、電解法、気相法、液相法、イオン注入法等公知の方法から適宜選択して行えばよい。例えば電解法でリチウムを担持する場合は、リチウムイオンを含む電解液中に、PAS成形体を作用電極として浸漬し、同一電解液中の対極との間で、電流を流すか、又は電圧を印加する。また上記成形体に適量のリチウム箔を直接接触させる方法によっても担持されることができる。気相法を用いる場合には、例えばリチウムの蒸気に、PAS成形体を晒す。また液相法を用いる場合は例えばリチウムイオンを含む錯体と不溶不融性基体とを反応せしめる。この反応に用いる錯体としては、例えばアルカリ金属のナフタレン錯体、アルコキンドなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。上記方法によってPASに担持せしめるリチ

(4)

5

ウムの量はPASの比表面積によっても異なり、リチウムを担持せしめたPAS成形体の電位が Li/Li^+ に対して1.0～0Vになる様にリチウムを担持させるのが望ましい。リチウムの量が少ない場合、本発明の電池の容量が低下し、多い場合には過剰のリチウムがPAS成形体表面に析出する。

【0015】本発明における有機電解質電池は上記リチウムを担持させたPAS成形体を負極として用いることにより、負極反応が Li のドーピング、アンドーピングによって進行することからデンドライトの発生がなく、長期信頼性に優れた電池である。本発明に用いる電解液を構成する溶媒としては非プロトン性有機溶媒が用いられる。非プロトン性有機溶媒としては、例えばエチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、γ-ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン、スルホラン又はこれら非プロトン性有機溶媒の二種以上の混合液のいずれを使用してもよい。また、上記の混合又は単一の溶媒に溶解させる電解質は、リチウムイオンを生成しうる電解質のいずれでもよい。このような電解質は、例えば LiI 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、又は LiHF_2 である。

【0016】上記の電解質及び溶媒は十分に脱水された状態で混合され、電解液とするのであるが、電解液中の前期電解質の濃度は電解液による内部抵抗を小さくするため少なくとも0.1モル/l以上とするのが好ましく、通常0.2～1.5モル/lとするのがより好ましい。本発明の有機電解質電池の正極としては、例えば後述する電気化学的にドーピング及びアンドーピングできる導電性高分子体、金属酸化物などを用いることができる。電気化学的にドーピング及びアンドーピングできる導電性高分子としては、ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリアニリン及び芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であるポリアセン系有機半導体等がある。電極材として用いる場合、安定性、及び成型性が実用上極めて重要であり、この観点から、ポリアセン系有機半導体及びアニリン類の重合物が特に好ましい。

【0017】正極として好ましく用いる金属の酸化物としては、リチウムイオンをインターカレーション又はデインターカレーション（本発明においてはドーピング又はアンドーピングと呼ぶ）により可逆的に出入れできる、例えばバナジウム、クロム、マンガンのごとき遷移金属の酸化物等がある。上記正極の中で最も好ましいのは、ポリアセン系有機半導体である（特開昭60-170163号公報）。該半導体は特に安定性に優れており、該半導体を正極に用いることに4.0Vの電圧を有する高電圧の電池を作成することも可能であり、また繰り返し充放電による劣化もほとんどなく、サイクル特性に優れた電池が作成可能となる。

6

【0018】

【発明の効果】本発明の有機電解質電池は、負極電極のPASの導電材としてアセチレンブラックを用い、かつ該電極を熱硬化性樹脂を用い、固めることにより内部抵抗の小さい、長期特性に優れた二次電池である。以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

【0019】

【実施例】

(1) PASの製造法

10 水溶性レゾール（約60%濃度）、塩化亜鉛及び水を重量比で10:25:4の割合で混合した水溶液をフィルムアPLICエーターでガラス板上に成膜した。次に成膜した水溶液上にガラス板を被せ水分が蒸発しない様にした後、約100℃の温度で1時間加熱して硬化させた。該フェノール樹脂フィルムをシリコニット電気炉中に入れ窒素気流下で10℃/時間の速度で昇温して550℃（PAS1）750℃（PAS2）まで熱処理を行った。次に該熱処理物を希塩酸で洗った後、水洗し、その後乾燥することにより高比表面積のPASフィルムを得た。このPASフィルムをディスクミルで粉砕することによりPAS粉体を得た。PAS1、PAS2の元素分析を行ったところそれぞれの水素原子/炭素原子の原子比は0.22、0.11であり、さらにBET法による比表面積値はそれぞれ1900 m^2/g 、1620 m^2/g であった。

【0020】(2) 負極の製造

PAS1、PAS2それぞれの粉体100部に対しアセチレンブラック（デンカブラック、電気化学工業製）を所定量、ポリ四フッ化エチレン10部を十分に混合、混練後、ローラーを用いて約400 μm のフィルムに成形した。続いてレゾール型フェノール樹脂初期縮合物のメタノール溶液（20%濃度）に成形体を浸け、フェノール樹脂を含浸した。該含浸フィルムを100℃で乾燥硬化することにより、負極を得た。

【0021】(3) 正極の製造

PAS1 100部、アセチレンブラック25部、ポリ四フッ化エチレン10部を十分に混合、混練後、ローラーを用いて約800 μm のフィルムを得た。

【0022】(4) 電池の作成

40 図1に示す2020型コイン電池を組立てた。図中、(1)は正極缶、(2)は負極缶でありステンレスを用いた。(3)は正極（15mm ϕ 、0.8mm t ）であり、(4)の負極（15mm ϕ 、0.4mm t ）上セパレーター側にリチウム箔（5）（14mm ϕ 、0.15mm t ）を圧着した。圧着したリチウム箔は負極（4）中に担持され、電池組立後数日の内になくなるものである。正極缶（1）と正極（3）、負極缶（2）と負極（4）の間にはそれぞれ集電体としてのステンレス金網（0.08mm t ）（6）を配置し、正、負極缶とは溶接した。セパレーター（7）はガラス繊維不織布を用い

(5)

7

た。(2)(3)で得られた電極シートは所定の大きさに打抜き真空中150℃2時間乾燥した後、電解液として1M-LiClO₄/プロピレンカーボネート溶液を用い、上述の2020型電池を作成した。作業はすべてArボックス中で行った。作成から200時間後に電池を分解した所、負極上に圧着したリチウムはすべてなくなっていることを確認した。

【0023】(5)電池の測定

作成した電池は200時間室温で放置の後内部抵抗を1KHz時の交流インピーダンスとして測定した。続いて60℃の恒温槽中に500時間保存した後の内部抵抗を測定し、初期の値と比較した。

【0024】

8

【比較例】実施例においてPAS1を用い、アセチレンブラックを用いない場合、フェノール樹脂を用いない場合、又アセチレンブラックの代りにグラファイト(和光純薬製)、ファーネスブラック(Ketjen Black)、チャンネルブラック(Black Pearls 2000, キャボット製)を用いた場合について実施例と同様の方法で評価した。実施例、比較例の結果を表1にまとめて示す。導電材としてアセチレンブラックを用い、かつフェノール樹脂で固めることにより、内部抵抗が小さくかつ、保存特性に優れた電池が得られた。

【0025】

【表1】

10

(6)

9

10

PAS	導電材種類	導電材／PAS (重量比)	フェノール 樹脂含率 ※1)	初期内 部抵抗 (Ω)	作成200 時後の電池 電圧 (V)	保存後 内部抵抗 (Ω)
1	なし	0/100	23	80	2.68	80
1	アセチレンブラック	10/100	21	50	2.71	55
1	〃	20/100	21	47	2.72	50
1	〃	30/100	22	31	2.70	32
1	〃	40/100	20	30	2.70	33
1	〃	50/100	20	33	2.66	36
1	グラファイト	30/100	18	200 以上	2.66	—
1	ファーネスブラック	30/100	24	34	2.71	117
1	チャンネルブラック	30/100	23	36	2.70	143
1	アセチレンブラック	30/100	0	62	2.57	200 以上
2	アセチレンブラック	10/100	21	43	2.73	41
2	〃	20/100	20	38	2.71	37
2	〃	30/100	21	23	2.74	23
2	〃	40/100	20	23	2.71	25
2	〃	50/100	20	21	2.71	27

※1) フェノール樹脂含率は〔(フェノール樹脂含浸後重量)／
(フェノール樹脂含浸前重量)〕×100(%)で表す。

【0026】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る電池の基本構成説明図である。

【符号の説明】

- 1 正極缶
- 2 負極缶
- 3 正極

40 4 負極

5 リチウム箔((4)'の負極中に担持され電池完成
後になくなる)

6 集電体

7 セパレーター

8 パッキン

(7)

【図1】

